

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-194443

(43)Date of publication of application : 21.07.1999

(51)Int.Cl. G03C 1/498

(21)Application number : 09-368953

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 26.12.1997

(72)Inventor : SANPEI TAKESHI

(54) HEAT-DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-developable photosensitive material superior in long-time storage after development and especially, to provide a black-and-white heat-developable photosensitive material.

SOLUTION: This heat-developable photosensitive material contains at least an organic silver salt, photosensitive silver halid grains and a reducing agent on a support body and has an optical transmission density of ≤ 0.2 in 400 nm after heat development in the nonexposed parts of the photosensitive material. Preferably, a silver amount is 0.3-1.5 g/m², the photosensitive silver halide grains are monodispersive, have an average grain diameter of ≤ 0.1 μ m and an aspect ratio of ≥ 3 and the organic silver salt is monodispersive and has an average grain diameter of ≤ 1 μ m.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.03.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-194443

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月21日

(51) Int.Cl.⁶

G 0 3 C 1/498

識別記号

F I

G 0 3 C 1/498

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平9-368953

(22) 出願日 平成 9 年(1997) 12月26日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿 1 丁目26番 2 号

(72) 発明者 三瓶 武司

東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式
会社内

(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料

(57) 【要約】

【課題】 現像後の長期保存性に優れた熱現像感光材料、特に黑白熱現像感光材料を提供すること。

【解決手段】 本発明の熱現像感光材料は支持体上に、有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子及び還元剤を少なくとも含有する熱現像感光材料において、熱現像後に 400 nm における該感光材料の未露光部の光学透過濃度が 0.2 以下であることを特徴とし、好ましくは銀量が 1 m² あたり 0.3 g 以上 1.5 g 以下であること、感光性ハロゲン化銀粒子が平均粒径 0.1 μm 以下の単分散粒子であること、感光性ハロゲン化銀粒子がアスペクト比 3 以上であること、有機銀塩が平均粒径 1 μm 以下の単分散粒子であることである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上に、有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子及び還元剤を少なくとも含有する熱現像感光材料において、熱現像後に400nmにおける該感光材料の未露光部の光学透過濃度が0.2以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項2】銀量が1m²あたり0.3g以上1.5g以下である請求項1記載の熱現像感光材料。

【請求項3】感光性ハロゲン化銀粒子が平均粒径0.1μm以下の単分散粒子である請求項1又は2記載の熱現像感光材料。

【請求項4】感光性ハロゲン化銀粒子がアスペクト比3以上である請求項1、2又は3記載の熱現像感光材料。

【請求項5】有機銀塩が平均粒径1μm以下の単分散粒子である請求項1、2、3又は4記載の熱現像感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は現像後の画像保存性に優れた熱現像感光材料、特に白黒熱現像感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、印刷製版や医療の分野では、画像形成材料の湿式処理に伴う廃液が、作業性の上で問題となっており、近年では、環境保全、省スペースの観点からも処理廃液の減量が強く望まれている。

【0003】そこで、レーザー・イメージセッターやレーザー・イメージャーにより効率的な露光が可能で、高解像度で鮮明な黒色画像を形成することができる写真技術用途の光熱写真材料に関する技術が必要とされている。

【0004】かかる技術として、例えば、米国特許第3,152,904号、同3,487,075号及びD. モーガン (Morgan) による「ドライシルバ写真材料 (Dry Silver Photographic Materials)」(Handbook of Imaging Materials, Marcel Dekker, Inc. 第48頁, 1991) 等に記載されているように、支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子及び還元剤を含有する熱現像感光材料が知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで、これらの熱現像感光材料は、通常、80～220℃で熱現像することにより画像を形成させ、定着を行わないことが特徴である。そのため、未露光部に残ったハロゲン化銀や有機銀塩は除去されずにそのまま感光材料中に残る。

【0006】しかしながら、これらの残ったハロゲン化銀や有機銀塩は、長期間保存した場合に、未露光部のカブリ濃度が上昇したり、着色したり、現像銀の色調が温

黒調に変色したりすることが問題であった。

【0007】そこで、本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、本発明の課題は、現像後の長期保存性に優れた熱現像感光材料、特に黑白熱現像感光材料を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明に係る熱現像感光材料は、支持体上に有機銀塩、感光性ハロゲン化銀粒子及び還元剤を少なくとも含有する熱現像感光材料において、熱現像後に400nmにおける該感光材料の未露光部の光学透過濃度が0.2以下であることを特徴とする。

【0009】本発明の好ましい態様としては、銀量が1m²あたり0.3g以上1.5g以下であることである。

【0010】また本発明の他の好ましい態様としては、感光性ハロゲン化銀粒子が平均粒径0.1μm以下の単分散粒子であることである。

【0011】更に本発明の他の好ましい態様としては、感光性ハロゲン化銀粒子がアスペクト比3以上であることである。

【0012】更に本発明の他の好ましい態様としては、有機銀塩が平均粒径1μm以下の単分散粒子であることである。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に述べる。

【0014】本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理法を用いて写真画像を形成するものであり、本発明においては、熱現像後に400nmにおける支持体を含む感光材料の未露光部の光学透過濃度が0.2以下であることを特徴としており、光学透過濃度の好ましい値は0.02以上0.2以下である。0.02未満では感度が低くて使用ができない。

【0015】熱現像感光材料の詳細は、例えば米国特許第3,152,904号、同第3,457,075号、及びD. モーガン (Morgan) による「ドライシルバ写真材料 (Dry Silver Photographic Material)」やD. モーガン (Morgan) とB. シェリー (Shelly) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第2頁、1969年) 等に開示されている。

【0016】その中でも本発明に用いられる感光材料は、80～220℃の温度で熱現像するだけで定着を行

うことなく画像形成を行う感光材料である。定着を行わないため、未露光部に残ったハロゲン化銀や有機銀塩は除去されずにそのまま感光材料中に残る。これらの残ったハロゲン化銀や有機銀塩は、長期間保存した場合に、未露光部のカブリ濃度が上昇したり、着色したり、現像銀の色調が温黒調に変色したりすることがあるため、熱現像後に400nmにおける該感光材料の未露光部の光学透過濃度が0.2以下となるようにすることにより、現像後の長期保存性に優れた熱現像感光材料を提供することができた。

【0017】本発明におけるハロゲン化銀粒子は光センサーとして機能するものである。本発明においては、画像形成後の白濁を低く抑えるため、及び良好な画質を得るために平均粒径は小さい方が好ましく、具体的には平均粒径は0.1μm以下が好ましく、より好ましくは0.01μm~0.1μm、特に0.02μm~0.08μmが好ましい。

【0018】ここでの平均粒径とは、ハロゲン化銀粒子が立方体或いは八面体のいわゆる正常晶である場合には、ハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。又、正常晶でない場合、例えば球状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。

【0019】またハロゲン化銀粒子は単分散粒子であることが好ましい。ここでの単分散粒子とは、下記式で求められる単分散度が40%以下の粒子をいい、より好ましくは30%以下、特に好ましくは0.1%以上20%以下となる粒子である。

【0020】単分散度=(粒径の標準偏差)/(粒径の平均値)×100

本発明においては、ハロゲン化銀粒子が平均粒径0.1μm以下でかつ単分散粒子であることがより好ましく、この範囲にすることで画像の粒状性も向上する。

【0021】ハロゲン化銀粒子の形状については、特に制限はないが、ミラー指数〔100〕面の占める割合が高いことが好ましく、この割合が50%以上、更には70%以上、特に80%以上であることが好ましい。ミラー指数〔100〕面の比率は増感色素の吸着における〔111〕面と〔100〕面との吸着依存性を利用した T. Tani, J. Imaging Sci., 29, 165 (1985) により求めることができる。

【0022】前述の単分散粒子の平均粒径は0.1μm以下が好ましく、より好ましくは0.01μm~0.1μm、特に0.02μm~0.08μmが好ましい。

【0023】またもう一つの好ましいハロゲン化銀粒子の形状は、平板粒子である。ここでの平板粒子とは、粒子の投影面積の平方根を粒径rμmとし、垂直方向の厚みをhμmとした場合のアスペクト比(=r/h)が3以上のものをいう。その中でも好ましいのはアスペクト比が3以上50以下のものである。

【0024】平板粒子の粒径は平均粒径0.1μm以下であることが好ましく、さらに0.01μm~0.08μmがより好ましい。これらは米国特許第5,264,337号、第5,314,798号、第5,320,958号等に記載されており、容易に目的の平板状粒子を得ることができる。本発明において、これらの平板状粒子を用いた場合には、更に画像の鮮鋭性も向上する。

【0025】ハロゲン化銀の組成は特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、臭化銀、沃臭化銀、沃化銀のいずれであってもよい。本発明に用いられる写真乳剤は、P. Glafkides 著 Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、1967年)、G. F. Duffin 著 Photographic Emulsion Chemistry (The Focal Press 刊、1966年)、V. L. Zelikman et al 著 Making and Coating Photographic Emulsion (The Focal Press 刊、1964年)等に記載された方法を用いて調製することができる。

【0026】即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させて形成するには、片側混合法、同時混合法、それらの組合せ等のいずれを用いてもよい。

【0027】このハロゲン化銀はいかなる方法で画像形成層に添加されてもよく、このときハロゲン化銀は還元可能な銀源に近接するように配置する。

【0028】又、ハロゲン化銀は有機銀塩とハロゲンイオンとの反応による有機銀塩中の銀の一部又は全部をハロゲン化銀に変換することによって調製してもよいし、ハロゲン化銀を予め調製しておき、これを有機銀塩を調製するための溶液に添加してもよく、又はこれらの方法の組み合わせも可能であるが、後者が好ましい。

【0029】本発明に用いられるハロゲン化銀は、元素周期律表の遷移金属に属するVIB、VIIB、VIII、IB族に属する金属のイオン又は錯体イオンを含有することが好ましい。上記の金属としては、Cr、W (以上VIB族) : Re (VIIB族) : Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt (以上VIII族) : Cu、Au (以上IB族) が好ましく、中でも印刷製版用感光材料に使用される場合はRh、Re、Ru、Ir、Osから選ばれることが好ましい。

【0030】これらの金属は錯体の形でハロゲン化銀に導入できる。本発明においては、遷移金属錯体は、下記一般式で表される6配位錯体が好ましい。

【0031】一般式 $[ML_6]^m$

式中、Mは元素周期表VIB族、VIIB族、VIII族、IB族の元素から選ばれる遷移金属、Lは架橋配位子、mは0、-1、-2又は-3を表す。

【0032】Lで表される配位子の具体例としては、ハ

ロゲン化物（弗化物、塩化物、臭化物及び沃化物）、シアン化物、シアナート、チオシアナート、セレノシアナート、テルロシアナート、アジド及びアコの各配位子、ニトロシル、チオニトロシル等が挙げられ、好ましくはアコ、ニトロシル及びチオニトロシル等である。アコ配位子が存在する場合には、配位子の一つ又は二つを占めることが好ましい。Lは同一でもよく、また異なっているてもよい。

【0033】Mとして特に好ましい具体例は、ロジウム（Rh）、ルテニウム（Ru）、レニウム（Re）又はオスミウム（Os）である。

【0034】以下に遷移金属配位錯体の具体例を示す。

【0035】1: $[RhCl_6]^{3-}$

2: $[RuCl_6]^{3-}$

3: $[ReCl_6]^{3-}$

4: $[RuBr_6]^{3-}$

5: $[OsCl_6]^{3-}$

6: $[CrCl_6]^{4-}$

7: $[Ru(NO)Cl_5]^{2-}$

8: $[RuBr_4(H_2O)]^{2-}$

9: $[Ru(NO)(H_2O)Cl_4]^{-}$

10: $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$

11: $[Re(NO)Cl_5]^{2-}$

12: $[Re(NO)CN_5]^{2-}$

13: $[Re(NO)Cl(CN)_4]^{2-}$

14: $[Rh(NO)_2Cl_4]^{-}$

15: $[Rh(NO)(H_2O)Cl_4]^{-}$

16: $[Ru(NO)CN_5]^{2-}$

17: $[Fe(CN)_6]^{3-}$

18: $[Rh(NS)Cl_5]^{2-}$

19: $[Os(NO)Cl_6]^{2-}$

20: $[Cr(NO)Cl_5]^{2-}$

21: $[Re(NO)Cl_5]^{-}$

22: $[Os(NS)Cl_4(SeCN)]^{2-}$

23: $[Ru(NS)Cl_5]^{2-}$

24: $[Re(NS)Cl_4(SeCN)]^{2-}$

25: $[Os(NS)Cl(SCN)_4]^{2-}$

26: $[Ir(NO)Cl_5]^{2-}$

【0036】これらの金属のイオン又は錯体イオンは一種類で用いてもよいし、同種の金属及び異種の金属を二種以上併用してもよい。

【0037】これらの金属のイオン又は錯体イオンの含有量としては、一般的にはハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが適当であり、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルである。

【0038】これらの金属のイオン又は錯体イオンを提供する化合物は、ハロゲン化銀粒子形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましく、ハロゲン化銀粒子の調製、つまり核形成、成長、物理熟成、化学増感の前後のどの段階で添加してもよいが、特に核

形成、成長、物理熟成の段階で添加するのが好ましく、更には核形成、成長の段階で添加するのが好ましく、最も好ましくは核形成の段階で添加する。

【0039】添加に際しては、数回に渡って分割して添加してもよく、ハロゲン化銀粒子中に均一に含有させることもできるし、特開昭63-29603号、特開平2-306236号、同3-167545号、同4-76534号、同6-110146号、同5-273683号等に記載されている様に粒子内に分布を持たせて含有させることもできる。好ましくは粒子内部に分布を持たせることができる。

【0040】これらの金属化合物は、水或いは適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類）に溶解して添加することができるが、例えば金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性銀塩溶液又は水溶性ハライド溶液中に添加して置く方法、或いは銀塩溶液とハライド溶液が同時に混合されるとき第三の水溶液として添加し、三液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、粒子形成中に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入する方法、或いはハロゲン化銀調製時に予め金属のイオン又は錯体イオンをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させる方法等がある。特に、金属化合物の粉末の水溶液もしくは金属化合物とNaCl、KClとを一緒に溶解した水溶液を水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。粒子表面に添加する時には、粒子形成直後又は物理熟成時途中もしくは終了時又は化学熟成時に必要量の金属化合物の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0041】本発明において、有機銀塩は還元可能な銀源であり、還元可能な銀イオン源を含有する有機酸及びヘテロ有機酸の銀塩、特に長鎖（炭素原子数10～30、好ましくは炭素原子数15～25）の脂肪族カルボン酸及び含窒素複素環が好ましい。

【0042】配位子が、4.0～10.0の銀イオンに対する総安定定数を有する有機又は無機の銀塩錯体も有用である。

【0043】好適な銀塩の例は、Research Disclosure第17029及び29963に記載されており、次のものがある：有機酸の塩（例えば、没食子酸、シュウ酸、ベヘン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸等の塩）；銀のカルボキシアルキルチオ尿素塩（例えば、1-（3-カルボキシプロピル）チオ尿素、1-（3-カルボキシプロピル）-3,3-ジメチルチオ尿素等）；アルデヒドとヒドロキシ置換芳香族カルボン酸とのポリマー反応生成物の銀錯体（例えば、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド等）、ヒドロキシ置換酸類（例えば、サリチル酸、安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息

香酸、5, 5-チオジサリチル酸)、チオエン類の銀塩又は錯体(例えば、3-(2-カルボキシエチル)-4-ヒドロキシメチル-4-(チアゾリン-2-チオエン、及び3-カルボキシメチル-4-チアゾリン-2-チオエン)、イミダゾール、ピラゾール、ウラゾール、1, 2, 4-チアゾール及び1H-テトラゾール、3-アミノ-5-ベンジルチオ-1, 2, 4-トリアゾール及びベンゾトリアゾールから選択される窒素酸と銀との錯体また塩; サッカリン、5-クロロサリチルアルドキシム等の銀塩; 及びメルカプチド類の銀塩。

【0044】本発明において、中でも好ましい銀源はペヘン酸銀である。

【0045】有機銀塩化合物は、水溶性銀化合物と銀と錯形成する化合物を混合することにより得られるが、正混合法、逆混合法、同時混合法、特開平9-127643号に記載されている様なコントロールダブルジェット法等が好ましく用いられる。

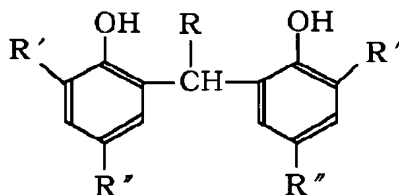
【0046】本発明においては、有機銀塩は平均粒径が1 μm 以下でありかつ単分散であることが好ましい。有機銀塩の平均粒径とは、有機銀塩の粒子が例えば球状、棒状、或いは平板状の粒子の場合には、有機銀塩粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。平均粒径は好ましくは0.01 μm ~0.8 μm 、特に0.05 μm ~0.5 μm が好ましい。また単分散とは、ハロゲン化銀粒子の場合と同義であり、好ましい単分散度は1%~30%である。本発明においては、有機銀塩が平均粒径1 μm 以下の単分散粒子であることがより好ましく、この範囲にすることにより濃度の高い画像が得られる。

【0047】本発明において、所定の光学透過濃度にするためには、ハロゲン化銀及び有機銀塩の総量は、銀量に換算して1 m^2 当たり0.3 g以上1.5 g以下であることが好ましい。この範囲にすることにより硬調な画像が得られる。

【0048】また銀総量に対するハロゲン化銀の量は、重量比で50%以下、好ましくは25%以下、更に好ましくは0.1%~15%の範囲である。

【0049】本発明の熱現像感光材料には還元剤を内蔵させることが好ましい。好適な還元剤の例は、米国特許第3,770,448号、同第3,773,512号、同第3,593,863号、及びResearch Disclosure第17029及び29963に記載されており、次のものがある。

【0050】アミノヒドロキシシクロアルケノン化合物*
一般式(A)



【0054】式中、Rは水素原子、又は炭素原子数1~

* (例えば、2-ヒドロキシピペリジノ-2-シクロヘキセノン); 還元剤の前駆体としてアミノリダクトン類(reductones) エステル(例えば、ピペリジノヘキソ-スリダクトンモノアセテート); N-ヒドロキシ尿素誘導体(例えば、N-p-メチルフェニル-N-ヒドロキシ尿素); アルデヒド又はケトンのヒドラゾン類(例えば、アントラセンアルデヒドフェニルヒドラゾン); ホスファ-アミドフェノール類; ホスファ-アミドアニリン類; ポリヒドロキシベンゼン類(例えば、ヒドロキノ-、t-ブチル-ヒドロキノ-、イソプロピルヒドロキノ-及び(2, 5-ジヒドロキシ-フェニル)メチルスルホン); スルフヒドロキシサム酸類(例えば、ベンゼンスルフヒドロキシサム酸); スルホンアミドアニリン類(例えば、4-(N-メタンスルホンアミド)アニリン); 2-テトラゾリルチオヒドロキノ-類(例えば、2-メチル-5-(1-フェニル-5-テトラゾリルチオ)ヒドロキノ-); テトラヒドロキノキサリン類(例えば、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノキサリン); アミドオキシ-類; アジン類(例えば、脂肪族カルボン酸アリアルヒドラザイド類とアスコルビン酸の組み合わせ); ポリヒドロキシベンゼンとヒドロキシルアミンの組み合わせ、リダクトン及び/又はヒドラジン; ヒドロキサン酸類; アジン類とスルホンアミドフェノール類の組み合わせ; α -シアノフェニル酢酸誘導体; ビス- β -ナフトールと1, 3-ジヒドロキシベンゼン誘導体の組み合わせ; 5-ピラズロン類; スルホンアミドフェノール還元剤; 2-フェニルインダン-1, 3-ジオン等; クロマン; 1, 4-ジヒドロピリジン類(例えば、2, 6-ジメトキシ-3, 5-ジカルボエトキシ-1, 4-ジヒドロピリジン); ビスフェノール類(例えば、ビス(2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、ビス(6-ヒドロキシ-m-トリ)メシトール(mesitol)、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4, 5-エチリデン-ビス(2-t-ブチル-6-メチル)フェノール)、紫外線感応性アスコルビン酸誘導体及び3-ピラゾリドン類。

【0051】中でも特に好ましい還元剤はヒンダードフェノール類である。

【0052】ヒンダードフェノール類としては下記一般式(A)で示される化合物が挙げられる。

【0053】

【化1】

10のアルキル基(例えば、-C₄H₉、2, 4, 4-

トリメチルペンチル)を表し、R' 及びR'' は炭素原子数1~5のアルキル基(例えば、メチル、エチル、t-ブチル)を表す。

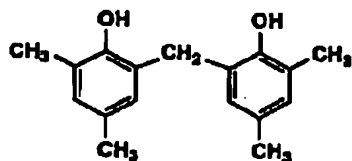
【0055】一般式(A)で示される化合物の具体例を*

*以下に示す。ただし、本発明は、以下の化合物に限定されるものではない。

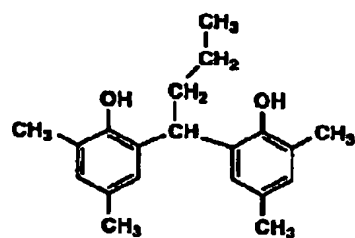
【0056】

【化2】

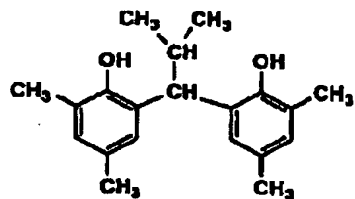
A-1



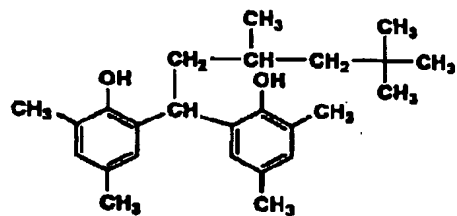
A-2



A-3



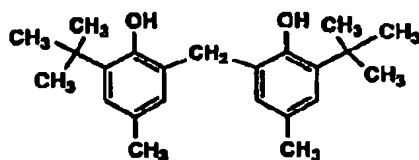
A-4



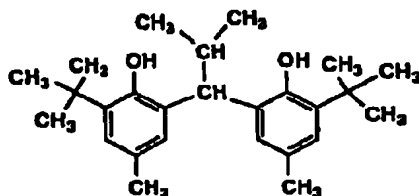
【0057】

【化3】

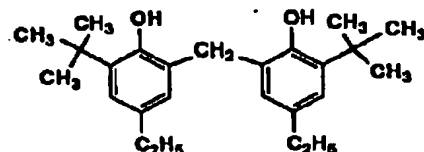
A-5



A-6



A-7



【0058】前記一般式(A)で示される化合物を始めとする還元剤の使用量は、好ましくは銀1モル当り $1 \times 10^{-2} \sim 10$ モル、特に好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 1.5$ モルである。

【0059】本発明の熱現像感光材料に好適なバインダーは、透明又は半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。これらは親水性のものでも非親水性のものでもよい。

【0060】本発明においては、熱現像後の寸法変動を

防ぐ目的として感光性層のバインダー量が $1.5 \sim 10 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、さらに好ましくは $1.7 \sim 8 \text{ g/m}^2$ である。 1.5 g/m^2 未満では未露光部の濃度が大幅に上昇し、使用に耐えない場合がある。

【0061】本発明においては、感光性層側にマット剤を含有することが好ましく、熱現像後の画像の傷つき防止のためには、感光材料の表面にマット剤を配することが好ましく、そのマット剤を乳剤層側の全バインダーに対し、重量比で $0.5 \sim 10\%$ 含有することが好ましい。

【0062】本発明において用いられるマット剤の材質は、有機物及び無機物のいずれでもよい。例えば、無機物としては、スイステ許第330, 158号等に記載のシリカ、仏国特許第1, 296, 995号等に記載のガラス粉、英国特許第1, 173, 181号等に記載のアルカリ土類金属又はカドミウム、亜鉛等の炭酸塩等をマット剤として用いることができる。

【0063】有機物としては、米国の特許第2, 322, 037号等に記載の澱粉、ベルギー特許第625, 451号や英国特許第981, 198号等に記載された澱粉誘導体、特公昭44-3643号等に記載のポリビニルアルコール、スイステ許第330, 158号等に記載のポリスチレン或いはポリメタアクリレート、米国の特許第

3, 079, 257号等に記載のポリアクリロニトリル、米国特許第3, 022, 169号等に記載されたポリカーボネートの様な有機マツト剤を用いることができる。

【0064】マツト剤の形状は、定形、不定形どちらでも良いが、好ましくは定形で、球形が好ましく用いられる。

【0065】マツト剤の大きさはマツト剤の体積を球形に換算したときの直径で表される。本発明においてマツト剤の粒径とはこの球形換算した直径のことを示すものとする。本発明に用いられるマツト剤は、平均粒径が0.5 μ m~10 μ mであることが好ましく、更に好ましくは1.0 μ m~8.0 μ mである。又、粒子サイズ分布の変動係数としては、50%以下であることが好ましく、更に好ましくは40%以下であり、特に好ましくは30%以下である。

【0066】ここで、粒子サイズ分布の変動係数は、下記の式で表される値である。

【0067】

(粒径の標準偏差) / (粒径の平均値) \times 100

本発明に係るマツト剤は任意の構成層中に含むことができるが、本発明の目的を達成するためには好ましくは感光性層以外の構成層であり、更に好ましくは支持体から見て最も外側の層である。

【0068】本発明に係るマツト剤の添加方法は、予め塗布液中に分散させて塗布する方法であつてもよいし、塗布液を塗布した後、乾燥が終了する以前にマツト剤を噴霧する方法を用いてもよい。また複数の種類のマツト剤を添加する場合は、両方の方法を併用してもよい。

【0069】本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理にて写真画像を形成するもので、還元可能な銀源(有機銀塩)、触媒活性量のハロゲン化銀、ヒドラジン誘導体、還元剤、及び必要に応じて銀の色調を抑制する色調剤を通常(有機)バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している熱現像感光材料であることが好ましい。

【0070】本発明の熱現像感光材料は常温で安定であるが、露光後高温(例えば、80℃~220℃)に加熱することにより現像される。加熱することにより有機銀塩(酸化剤として機能する)と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光でハロゲン化銀に発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の有機銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。この反応過程は、外部から水等の処理液を供給することなしで進行する。

【0071】本発明の熱現像感光材料は、支持体上に少なくとも一層の感光性層を有している。支持体の上に感光性層のみを形成しても良いが、感光性層の上に少なくとも1層の非感光性層を形成することが好ましい。

【0072】感光性層に通過する光の量又は波長分布を

制御するために感光性層と同じ側又は反対側にフィルター層を形成しても良いし、感光性層に染料又は顔料を含ませても良い。染料としては特開平7-311447号に記載の一般式[1]~[6]の化合物が好ましい。

【0073】感光性層は複数層にしても良く、また階調の調節のため感度を高感層/低感層又は低感層/高感層にしても良い。

【0074】各種の添加剤は感光性層、非感光性層、又はその他の形成層のいずれに添加しても良い。

【0075】本発明の熱現像感光材料には、例えば、界面活性剤、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤、被覆助剤等を用いても良い。

【0076】本発明の熱現像感光材料には、色調剤を添加することが好ましい。好適な色調剤の例はResearch Disclosure第17029号に開示されており、次のものがある。

【0077】イミド類(例えば、フタルイミド);環状イミド類、ピラゾリン-5-オン類、及びキナゾリノン(例えば、スクシンイミド、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリン及び2,4-チアゾリジンジオン);ナフタルイミド類(例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド);コバルト錯体(例えば、コバルトのヘキサントリフルオロアセテート)、メルカプタン類(例えば、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール);N-(アミノメチル)アリアルジカルボキシイミド類(例えば、N-(ジメチルアミノメチル)フタルイミド);ブロックされたピラゾール類、イソチウロニウム(isothionium)誘導体及びある種の光漂白剤の組み合わせ(例えば、N, N'-ヘキサメチレン(1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール)、1,8-(3,6-ジオキサオクタン)ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)、及び2-(トリブロモメチルスルホニル)ベンゾチアゾールの組み合わせ);メロシアン染料(例えば、3-エチル-5-((3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン(ベンゾチアゾリニリデン))-1-メチルエチリデン)-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン);フタラジノン、フタラジノン誘導体又はこれらの誘導体の金属塩(例えば、4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメチルオキシフタラジノン、及び2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオン);フタラジノンとスルフィン酸誘導体の組み合わせ(例えば、6-クロロフタラジノン+ベンゼンスルフィン酸ナトリウム又は8-メチルフタラジノン+p-トリルスホン酸ナトリウム);フタラジン+フタル酸の組み合わせ;フタラジン(フタラジンの付加物を含む)とマレイン酸無水物、及びフタル酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸又はo-フェニレン酸誘導体及びその無水物(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸及びテト

ラクロフタル酸無水物) から選択される少なくとも 1 つの化合物との組み合わせ; キナゾリンジオン類、ベンズオキサジン、ナルトキサジン誘導体; ベンズオキサジン-2, 4-ジオン類 (例えば、1, 3-ベンズオキサジン-2, 4-ジオン); ピリミジン類及び不斉トリアジン類 (例えば、2, 4-ジヒドロキシピリミジン)、及びテトラアザペンタレン誘導体 (例えば、3, 6-ジメルカプト-1, 4-ジフェニル-1H, 4H-2, 3a, 5, 6a-テトラアザペンタレン)。好ましい色調剤としてはフトラゾン又はフトラジンである。

【0078】本発明の熱現像感光材料中には、かぶり防止剤が含まれて良い。最も有効なかぶり防止剤として知られているものは水銀イオンである。感光材料中にかぶり防止剤として水銀化合物を使用することについては、例えば米国特許第 3, 589, 903 号に開示されている。しかし、水銀化合物は環境的に好ましくない。非水銀かぶり防止剤としては例えば米国特許第 4, 546, 075 号及び同第 4, 452, 885 号及び特開昭 59-57234 号に開示されている様なかぶり防止剤が好ましい。

【0079】特に好ましい非水銀かぶり防止剤は、米国特許第 3, 874, 946 号及び同第 4, 756, 999 号に開示されているような化合物、 $-C(X_1)$

$(X_2)(X)$ (ここで X_1 及び X_2 はハロゲン原子であり、 X_3 は水素又はハロゲン原子である) で表される 1 以上の置換基を備えたヘテロ環状化合物である。好適なかぶり防止剤の例としては、特開平 9-90550 号段落番号 [0062] ~ [0063] に記載されている化合物等が好ましく用いられる。

【0080】更に、より好適なかぶり防止剤は米国特許第 5, 028, 523 号及び英国特許出願第 92221383.4 号、同第 9300147.7 号、同第 9311790.1 号に開示されている。

【0081】本発明の熱現像感光材料には、例えば特開昭 63-159841 号、同 60-140335 号、同 63-231437 号、同 63-259651 号、同 63-304242 号、同 63-15245 号、米国特許第 4, 639, 414 号、同第 4, 740, 455 号、同第 4, 741, 966 号、同第 4, 751, 175 号、同第 4, 835, 096 号に記載された増感色素が使用できる。本発明に使用される有用な増感色素は例えば Research Disclosure Item 17643IV-A 項 (1978 年 12 月 p. 23)、同 Item 1831X 項 (1978 年 8 月 p. 437) に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種スキャナ光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。例えば特開平 9-34078 号、同 9-54409 号、同 9-80679 号記載の化合物が好ましく用いられる。

【0082】本発明で用いられる支持体は、現像処理後

に所定の光学濃度を得るため、及び現像処理後の画像の変形を防ぐために、プラスチックフィルム (例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ナイロン、セルローストリアセテート、ポリエチレンナフタレート) であることが好ましい。

【0083】その中でも好ましい支持体としては、ポリエチレンテレフタレート (以下、PET と略す) 及びシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を含むプラスチック (以下、SPS と略す) の支持体が挙げられる。

【0084】支持体の厚みとしては 50 ~ 300 μm 程度が好ましく、より好ましくは 70 ~ 180 μm である。

【0085】また熱処理したプラスチック支持体を用いることもできる。採用するプラスチックとしては、前記のプラスチックが挙げられる。支持体の熱処理とはこれらの支持体を製膜後、感光性層が塗布されるまでの間に、支持体のガラス転移点より 30°C 以上高い温度で、好ましくは 35°C 以上高い温度で、更に好ましくは 40°C 以上高い温度で加熱することである。但し、支持体の融点を越えた温度で加熱しては本発明の効果は得られない。

【0086】次に用いられるプラスチックについて説明する。

【0087】PET は、ポリエステル成分が全てポリエチレンテレフタレートからなるものであるが、ポリエチレンテレフタレート以外に、酸成分としてテレフタル酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、イソフタル酸、ブチレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、アジピン酸等と、グリコール成分としてエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、シクロヘキサンジメタノール等との変性ポリエステル成分が全ポリエステルの 10 モル% 以下含まれたポリエステルであつてもよい。

【0088】SPS は通常のポリスチレン (アタクチックポリスチレン) と異なり立体的に規則性を有したポリスチレンである。SPS の規則的な立体規則性構造部分をラセモ連鎖といい、2 連鎖、3 連鎖、5 連鎖、あるいはそれ以上と規則的な部分がより多くあることが好ましく、本発明において、ラセモ連鎖は、2 連鎖で 85% 以上、3 連鎖で 75% 以上、5 連鎖で 50% 以上、それ以上の連鎖で 30% 以上であることが好ましい。SPS の重合は特開平 3-131843 号明細書記載の方法に準じて行うことができる。

【0089】本発明に係る支持体の製膜方法及び下引製造方法は公知の方法を用いることができるが、好ましくは、特開平 9-50094 号の段落 [0030] ~ [0070] に記載された方法を用いることである。

【0090】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明す

るが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0091】実施例1

[下引済み写真用支持体の作製]

〈PET下引済み写真用支持体の作製〉市販の2軸延伸熱固定済みの厚さ100 μ mのPETフィルムの両面に8w/m²・分のコロナ放電処理を施し、一方の面に下*

《下引塗布液a-1》

ブチルアクリレート (30重量%)

t-ブチルアクリレート (20重量%)

スチレン (25重量%)

2-ヒドロキシエチルアクリレート (25重量%)

の共重合体ラテックス液 (固形分30%)

(C-1)

ヘキサメチレン-1, 6-ビス (エチレンウレア)

水で1リットルに仕上げる。

【0093】

《帯電防止加工下引塗布液b-1》

ブチルアクリレート (40重量%)

スチレン (20重量%)

グリシジルアクリレート (40重量%)

の共重合体ラテックス液 (固形分30%)

(C-1)

ヘキサメチレン-1, 6-ビス (エチレンウレア)

水で1リットルに仕上げる。

【0094】引き続き、下引層A-1及び下引層B-1の上表面に、8w/m²・分のコロナ放電を施し、下引層A-1の上には、下記下引上層塗布液a-2を乾燥膜厚0.1 μ mになる様に下引層A-2として、下引層B※

《下引上層塗布液a-2》

ゼラチン

(C-1)

(C-2)

(C-3)

シリカ粒子 (平均粒径3 μ m)

水で1リットルに仕上げる。

【0096】

《下引上層塗布液b-2》

(C-4)

(C-5)を成分とするラテックス液 (固形分20%)

硫酸アンモニウム

(C-6)

ポリエチレングリコール (重量平均分子量600)

水で1リットルに仕上げる。

【0097】

* 記下引塗布液a-1を乾燥膜厚0.8 μ mになるように塗設し乾燥させて下引層A-1とし、また反対側の面に下記帯電防止加工下引塗布液b-1を乾燥膜厚0.8 μ mになるように塗設し乾燥させて帯電防止加工下引層B-1とした。

【0092】

270g

0.6g

0.8g

270g

0.6g

0.8g

※-1の上には下記下引上層塗布液b-2を乾燥膜厚0.8 μ mになる様に帯電防止機能をもつ下引上層B-2として塗設した。

【0095】

0.4g/m²になる重量

0.2g

0.2g

0.1g

0.1g

60g

80g

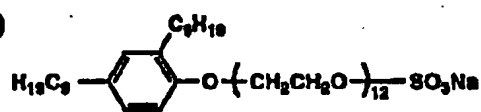
0.5g

12g

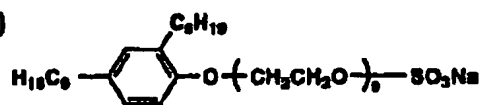
6g

【化4】

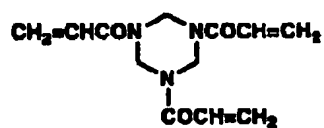
(C-1)



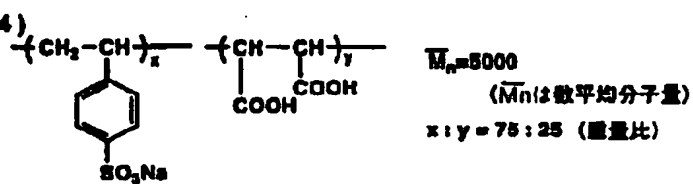
(C-2)



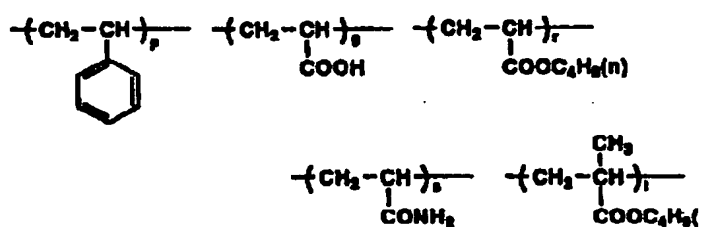
(C-3)



(C-4)

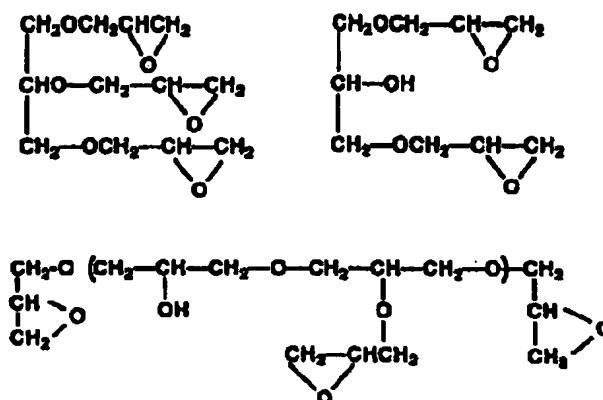


(C-5)

 $p:q:r:s:t=40:5:10:5:40$ (重量比)

【0098】

【化5】



の 3 種の混合物

【0099】(支持体の熱処理) 上記の下引済み支持体の下引乾燥工程において、支持体を140℃の温度で加熱した。その後徐々に冷却した。

【0100】(乳剤Aの調製) 水900ml中にイナートゼラチン7.5g及び臭化カリウム10mgを溶解して、温度35℃、pHを3.0に合わせた後、硝酸銀74gを含む水溶液370mlと(98/2)のモル比の臭化カリウムと沃化カリウムを含む水溶液及び[1r(NO)Cl₂]塩を銀1モル当たり1×10⁻⁶モル及び塩化ロジウム塩を銀1モル当たり1×10⁻⁴モルを、pAg7.7に保ちながらコントロールドダブルジェット法で10分間かけて添加した。

【0101】その後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを添加し、NaOHでpHを5に調整して、平均粒子サイズ0.06μm、投影直径面積の変動係数8%、[100]面比率87%の立方体沃臭化銀粒子を得た。

【0102】この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理後、フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg7.5に調整して、ハロゲン化銀乳剤を得た。更に塩化金酸及び無機硫黄で化学増感を行った。

【0103】(乳剤Bの調製) 水1000ml中にイナートゼラチン7g及び臭化カリウム2gを溶解して、温度30℃、pHを9.0に合わせた後、硝酸銀26gを含む水溶液250mlと(97/3)のモル比の臭化カリウムと沃化カリウムを含む水溶液及び塩化ロジウム塩を銀1モル当たり1×10⁻⁴モルを同時に25分かけて添加した。

【0104】その後同一濃度の硝酸銀水溶液でpBr2.3に調節し、25%アンモニア液2.0mlと50%硝酸アンモニウム水溶液3.0mlを加え、70℃で

熟成した。

【0105】その後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを添加し、NaOHでpHを5に調整して、平均粒子サイズ0.08μm、アスペクト比4、単分散度12%の平板粒子を得た。

【0106】この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理後、フェノキシエタノール0.1gを加え、pH6.2、pAg8に調整して、ハロゲン化銀乳剤を得た。更に塩化金酸及び無機硫黄で化学増感を行った。

【0107】(ベヘン酸Na溶液の調製) 340mlのイソプロパノールにベヘン酸34gを65℃で溶解した。次に攪拌しながら0.25Nの水酸化ナトリウム水溶液をpH8.7になる様に添加した。この際水酸化ナトリウム水溶液は約400ml必要とした。次にこのベヘン酸ナトリウム水溶液を減圧濃縮を行い、ベヘン酸ナトリウムの濃度が重量%で8.9%とした。

【0108】(ベヘン酸銀Cの調製) 750mlの蒸留水中に30gのオセインゼラチンを溶解した溶液に2.94Mの硝酸銀溶液を加え、銀電位を400mVとした。この中にコントロールドダブルジェット法を用いて78℃の温度下で前記ベヘン酸ナトリウム溶液374mlを添加し、同時に2.94Mの硝酸銀水溶液を添加した。

【0109】添加時のベヘン酸ナトリウム及び硝酸銀の使用量はそれぞれ0.092モル、0.101モルであった。

【0110】添加終了後さらに30分攪拌し、限外濾過により水溶性塩類を除去した。できたベヘン酸銀は平均粒子サイズ0.8μm、単分散度8%の針状粒子であった。

(ベヘン酸銀Dの調製) コントロールダブルジェット法での添加速度と銀電位を調整することで、平均粒子サイズ0.5 μm 、単分散度12%のベヘン酸銀針状粒子を得た。

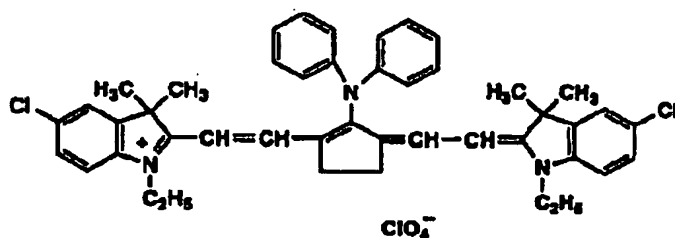
【0111】(感光性乳剤の調製) このベヘン酸銀分散物に前記ハロゲン化銀乳剤を表1の組み合わせになるようにそれぞれ0.01モル加え、更に攪拌しながらポリ酢酸ビニルの酢酸n-ブチル溶液(1.2wt%) 100gを徐々に添加して分散物のフロックを形成後、水を取り除き、更に2回の水洗と水の除去を行った後、パイ

10 マット剤としてポリビニルブチラール(平均分子量300*
ポリビニルブチラール(10%イソプロパノール溶液) 150ml
染料-B 70mg
染料-C 70mg
マット剤: 平均サイズ5 μm の単分散シリカ(単分散度20%) 100mg

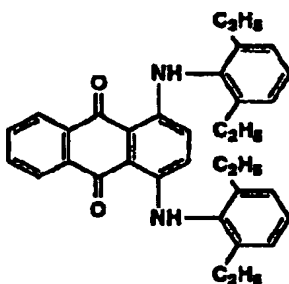
【0114】

※ ※【化6】

染料-B



染料-C



【0115】感光層面側塗布

感光層1: 以下の組成の液を塗布銀量が1.3 g/m

2、バインダーとしてのポリビニルブチラールを3.5★

★ g/m² になる様に塗布した。

【0116】

銀化合物(ハロゲン化銀乳剤/ベヘン酸銀重量比=1/10)

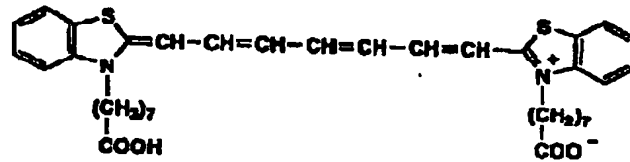
種類を表1に示す

増感色素-1 (0.1%DMF溶液)	2mg
カブリ防止剤-1: ピリジニウムヒドロブロミドペルブルミド (0.01%メタノール溶液)	3ml
カブリ防止剤-2 (1.5%メタノール溶液)	8ml
カブリ防止剤-3: 2-トリブロモethylスルホニルキノリン (1%DMF溶液)	5ml
フタラゾン (4.5%DMF溶液)	8ml
現像剤-1 (10%アセトン溶液)	13ml
硬調化剤H (1%メタノール/DMF=4:1溶液)	2ml

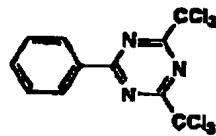
【0117】

* * 【化7】

増感色素-1



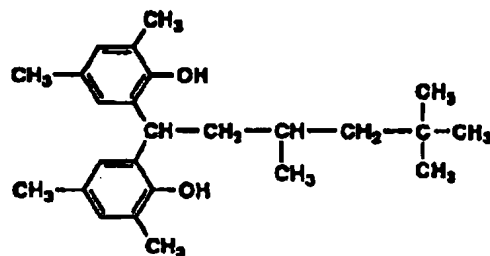
カブリ防止剤-2



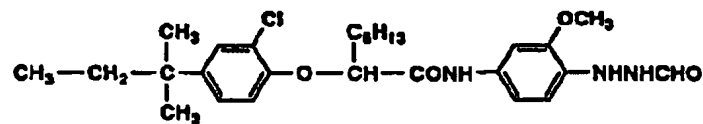
【0118】

※ ※ 【化8】

現像剤-1



硬化剤H



【0119】表面保護層：以下の組成の液を湿潤厚さ1★ ★00μmになる様に各感光性層上に塗布した。

アセトン	175ml
2-プロパノール	40ml
メタノール	15ml
セルロースアセテート	8.0g
フタラジン	1.0g

27

4-メチルフタル酸
テトラクロロフタル酸
テトラクロロフタル酸無水物

マツト剤：平均粒子サイズ4 μm 単分散ポリメチルメタクリレート（単分散度10%）

28

0.72 g
0.22 g
0.5 g
0.2 g

【0120】《露光及び現像》上記で作成した熱現像感光材料に760nmの半導体レーザーを有するイメージセッターで、網点が0%から100%まで5%刻みになるように露光した。

【0121】その後、ヒートドラムを有する自動現像機を用いて、110℃で15秒間、熱現像処理した。その際、露光及び現像は23℃、50%RHに調湿した部で行った。

【0122】《400nmにおける光学透過濃度の測定》（株）島津製作所製の分光光度計UV-1200を用いて、現像後の試料の未露光部の部分の400nmにおける透過濃度を測定した。

【0123】《熱現像後のカブリ濃度の評価》上記で作成した熱現像感光材料を2つに分け、片方を50℃、50%のサーモ機に5日間投入し、そのカブリ濃度を測定した。ここでいうカブリ濃度とは、網点0%の露光をし*

*た部分の濃度をいう。値の小さいものほど良い。

【0124】《熱現像後の着色の評価》前記のようにサーモ機に投入した試料の未露光部分の着色を目視でランク評価した。無色のものをランク5とし、着色するにつれて徐々に4、3、2、1とランクを落としていく。ランク1は濃い茶色に着色したものである。ランク3に達しないものは実用に耐えない。

【0125】《熱現像後の銀色調の評価》前記のようにサーモ機に投入した試料の未露光部分の銀色調を目視でランク評価した。冷黒色のものをランク5とし、温黒調になるにつれて徐々に4、3、2、1とランクを落としていく。ランク1は茶褐色のものである。ランク3に達しないものは実用に耐えない。

【0126】以上の評価結果を表1に示す。

【0127】

【表1】

試料 No.	ハロゲン化 銀乳剤	ペヘン酸銀	未露光部の 光学透過 濃度	50℃5日間サーモ後の性能			
				カブリ濃度	着色	銀色調	
1	A	C	0.30	0.72	1	2	比較
2	A	D	0.19	0.25	3	3	本発明
3	A	C	0.16	0.20	4	4	本発明
4	B	D	0.12	0.15	5	4	本発明

【0128】

【発明の効果】以上の実施例からも明らかなように、本発明によれば、現像後の長期保存性に優れた熱現像感光

材料、特に黑白熱現像感光材料を提供することができる。